9 日本国特許庁(JP)

即特許出願公開

母公開特許公報(A)

昭63-90581

@Int.Cl.4

識別記号

庁内整理番号

❷公開 昭和63年(1988)4月21日

C 09 D 5/08

PQE

7224-4J 7224-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

❷発明の名称 熱硬化性防輸造料

❷特 頤 昭61-238945

20出 頭 昭81(1986)10月4日

• ••

四类 明 者 乾 敬 治

兵庫県尼崎市塚口本町2丁目41番1号 川上飽料株式会社

内

@ 発明者村田 塞通

兵庫県尼崎市塚口本町2丁目41番1号 川上資料株式会社

内

の出 関 人 川上塗料株式会社

②代理 人 弁理士 三輪 燉堆

兵庫県尼崎市塚口本町2丁目41巻1号

明 増 書

1. 発明の名称

路運化性防持金科

2.特許請求の範囲

(1) ウレタン化またはエステル化により変性されたエポキシ制態と、アミノ樹脂とを主成分とする樹脂成分 100重量部に対し、ポリタンニン酸を1~100・重量部合育することを特徴とする熱硬化性防箱監料。

3.発明の詳細な出現

(庶孟上の利用分野)

本発明は無硬化性防縮敷料に関する。

(進来の技術)

歴硬化性の防精密料としては、従来からもエポ キシ出際を強調形成主要素としたエポキシアライ マーが提案されている。

しかし、上記エポキシアライマーは、分析結果によると、エポキシ樹脂に塩基性クロム酸亜鉛や クロム酸ストロンチウムなどのクロム系防鶏菌科 を配合したものであり、主として防熱顔料による 防精力とエポキン制限の被強物への付着力によって防精効果を発揮させようとするものであるため、 関係が深くなると関内に存在する防箱緩科が少な くなって実分な防錆効果が強爆で多ず、また上節 クロム系防錆緩料が連続行後を引き起こすので、 公審面でも関盟があり、防腸効果ならびに公舎の 両面で好ましいものとはいえなかった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、後来の原理化性防錆塑料が防病効果 が充分でなく、かつ公害を引き起こすおそれがあ ったという問題点を報換し、防輸力が高く、かつ 気公容で、しかも上弦旋料への汚象性がない路度 化性防線空料を提供することを買的とする。

【問題点を解決するための事政】

本発明はタンニン酸をポリマー化することによってブリード性を低下させたポリタンニン酸を防 誘効発発理应分として用い、かつエボキシ樹脂を ウレタン化虫とはエステル化して変性することに よりポリタンニン酸との相信性を高めると共に アミノ樹脂を併用することによって、エボキシリ かっぱりを発用することによって、エボキシリン では、オリタンニン酸の配化を促進させ、オリタン 二といるのでは、ため で無公舎で、しかも上途を料への行為性がない筋 で化性防鎖塗料を提供したものである。

すなわち、ポリクンシン酸は、タンニン酸同様 にキレートを主体とした防傷効果を育するが、ポ リマー化によってプリード性を低下させたとはい うものの、やはり塑料用樹脂との相称性が懸く、 連常のエポキシ樹脂を樹脂皮分とする熱硬化性壁 料に配合した場合、ブリードして上生塗料の汚染

変性エポーン組別はエポーン組別関係にそれ自身被監例への付着性が良好で防補助果を育するか、高分子であるために分子的な空間が多く、この分子的に低密度の部分が防縛効果面でも誘点となっていると思われる。そこで、ポリタンニン酸を配合すると、ポリタンニン酸が変性エポーン側角の分子的に低密度の位置に配位し、そこで強力な防止が異を発信するので、数料会体としての防止が発展を発信するので、数料会体としての防止が発

クレタン化またはエステル化によるエポキシ樹間の気性がエポキシ樹間とポリタンニン酸との相溶性を高める理由は、現在のところ必ずしも勇強ではないが、クレタン化またはエステル化により 婦人された巡性器や求協ながポリタンニン酸との 相溶性を高めることによるものと考えられる。 なか、クレタン化またはエステル化による整性によってエポキン機動の腹膜形成体や管強動への付着性などが低下するようなことはない。

アミノ 場所の併用は、エポキシ樹脂の硬化を促進させることが本来の目的であり、アミノ 樹脂に

などを引き起こす。また、ポリタンニン酸は可染 性がなく、かつ前途したようにブリッド性がある ために、それ単独では下辺短料として使用するこ ともできない。

そこで、本発明では、エポキシ樹腹モクレクンとで、本発明では、エポキシ樹腹モクレクンニンとによってポリクンニン酸との初海性を高めると共に、アイノ樹脂を分と、カウンニン酸のプリードを防止し、かつ、ポリクンニン酸の方面を全体の欠点である可能性の欠点である可能性の欠点である時間にて、ポリクンニン酸の防病効果を生めた、防病力が高く、かつ無公害で、しかを登り、防病力が高く、かつ無公害で、しかの容強性がない無理化性防・強性としたものである。

本発明の塑料においては、エポキン出限からと もと有していた防婦効果にポリタンエン酸の育す る效力な防婦効果が加わって、防婦力が非常に適 くなり、防婦空科としてきわめて優れたものにな るのであるが、その独力な防婦効果は次のような 関機により発揮されるものと考えられる。

よってエボキシ樹脂の硬化が促進されることとはも ちろんであるが、アミノ樹脂はまたポリタンにない またポリタンにないと考えられる。そして、またい なりタンニン酸の硬化が、ウレタン化変性にないないが、アミノ樹脂によるエントルのはないが、ウレタンのはないが、ウレタンのはないが、ウレタンにないないが、カートでも強力にはないが、カートでは、カードでは、カートでは、カードでは、カートでは、カートでは、カートでは、カートでは、カートでは、カートでは、カートでは、カートでは、カートでは、カートでは、カートでは、カートでは、カートでは、カートでは、カードでは、カーでは、カードでは、カードでは、カードでは、カードでは、カードでは、カードでは、カードでは、カードでは、カードでは、カードでは、カードでは、カーでは、カーでは、カーでは、カ

本発明において使用しうるポリタンニン酸としては、例えばタンニン酸の単独成合体、クンニン酸調準体の母級取合体、クンニン酸もしくはタンニン酸誘導体とこれを共産合しうる異種の単位体との共産合体などが挙げられる。また、その市極品としては、ポリタンニン酸を主脳分とするポリキレート製助網ブライマー(商品名:「K-ホウ

イトレー8」、帝国化工社製、固形分30血量列) が彼用に迫する。

エポキシ樹脂としては、例えばピスフェノール Aとエピクロルヒドリンと名共組合させたピスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボタック型エポキシ樹脂、メボタック型エポキシ樹脂、ボリエーテル型エポキシ樹脂などが挙げられ、これらのエポキシ樹脂は前途のごとくポリタンニン酸との相溶性を向上させるために、ウレタン化またはエステル化により変性される。

使エポキシ街館の他にアミノ樹館を使用する。本発質において使用に適したアミノ樹脂としては、例えばメチル化メラミン樹醇、ブチル化メラミン樹脂・東紫樹館、ウレクン樹脂、ベンブグアナミン樹脂などが挙げられる。かかるアミノ樹脂のであれる。かかるアミノ樹脂のです。 リードが防止され、変た耐薬品性、耐溶剤性、耐水性などが関上し、傾何温度も従来品より低くすることができる。

本発明において、ポリタソニン酸の使用量は前記の変性エポキン出版とアミノ視照を主成分とする例配成分 100位番部に対し1~100 風景部とされる。これはポリタンニン酸の使用量が1位量的よりも少ないと、得られる塩料の防錆物果が充分に発揮されなくなり、またポリタンニン酸の使用量が100位量的より多くなると、プリードが生じやすくなるという理由に基づくものである。

本発明において、変性エポキン出的とアミノ制 励とを主成分とする出版成分とは、金銭形成主要 柔としての樹脂成分が変性エポキン組組とアミノ ボキン財和のエステル化による変性は、末端エボキシ帯をカルボン酸と皮店させることにより行われるほか、エボキシ樹脂が水酸器を持っていることから、この水酸器とカルボン酸とも反応させてエステル化がなされる。エステル化に使用されるカルボン酸としては、頂えば酢酸、アロビオン酸、カー固酸などが挙げられている。また、エステル変性エボキシ樹脂の帯阻品としては、例えばエステル変性エボキシ樹脂(商品名:「エポキー811」、三井東圧化学社製、固部分40重量%)が使用に適する。

本発明において、エボキン財産をクレタン化またはエステル化により変性するのは、関途のようにポリタンニン酸との相溶性を同上させるためであるが、エボキシ損費をクレタン化またはエステル化により変性することによってポリタンニン酸との相溶性が向上することは、嗅覚実験例1で示すような実験によってはじめて見出されたものである。

本発質においては、ポリタンニン酸と顔色の変

協助からなるか、あるいは上記変性エポキシ協助とアミノ協助以外に他の協動をそれら変性エポキシ協助やアミノ協動の機能を指なわない範囲でむでおんでいてもよいという意味である。この場合における他の情難としては、例えばフェノール機関、ケトン財験などが挙げられるが、これらの登は変性エポキシ協能とすくノ協助とを主成分とする場路成分において19重要%以下にすることが好ましい。

そして、変性エポキシ樹脂とアミノ樹脂とを主成分とする樹脂成分において、変性エポキシ樹脂に対するアミノ樹脂の使用剤含としては、変性エポキシ樹脂 140度種間に対してアミノ樹脂 1~20度種間とするのか好ましい。つまり、アミノ樹脂 2の使用剤合が上記範囲より少なくなるとボリタンの使用剤合が上記範囲より少なくなると洗りになるが、またアミノ樹脂の使用剤合が前記範囲より多くなると防止が低下するようになるからである。

本为初の為理化性防緯放料は、上記ウレタン化 またはエステル化により変性されたエポキシ出版、 アくノ州昭を主成分とする場面成分、ポリタンニン数を必須成分とし、鳥硬化性競科の質型にあたって過常配合されるような複発性溶剤、類料や、 さらには分散剤、透慣剤、清泡剤、レベリング剤 などの透面剤などからなる塑料配合剤を通宜配合 することによって調整される。

上記のように調製された本発質の無理化性防焼 使料は、一般にはスプレー連絡、投資整義、フローコーティングなどの連絡平放により被重物上に 塗装される。密盤線度は、通常、格温後の設厚が 約1~20月 をなるように密鍵され、通常 100~ 200 でで10~80分間焼き付けることによって密膜 が形成される。

本鬼羽の監理化性防禁密料は、防綿効果が優れているので、逆染の防綿密料を用いる場合より強 腹の腹球を高くすることができるし、また、従来 のエポキシ樹脂系防納強料では焼付にあたって 1 80で程度の高温を採用しなければならなかったの

実験は上記「Rホワイトレー2」 (商品名) と 併願とを周形分で重量比1:1に返合し、それを ガラス仮上にドクタブレード (4ミル) により路 遠្
原本の 中国 の 中さに 主義し、 150 でで10 分割焼 付けを行って、溶液状態における相溶性および壁 顕状態での相容性を調べた。溶液状態での相容性 は上記「ドホワイトレー2」(商品名)を目跡を を混合したのち試験者に入れ、常温(遊問におけ るにごりの発生や粒子の発生、あるいは分離がな いかどうかを買べることによって判断した。溶液 状態ではいずれら相溶性が良好で、第1妻にはそ の旨を〇甲で表示した。また、拡接決値での相称 性は建្形成後、目視によって、弦鏡ににごりゃ 粒子などが住じるか否かによって判断した。那1 表に示す空院状態での相熔性の評価基準は次の通 りである.

- 〇: 室腹が充金に透明であって、相称性が 良好である。
- △ 1 独談にややにごりがあって、相信性が 少し懸い。

に対し、上記のように 100~200 でという広い區 皮範囲を議用でき、健楽のエポキン樹脂系防制強 料よりも優い温度での場付けが可怕であり、性徳 歯での向上に知えて、このような段序での修建、 幾付温度の低波など、省支線、省コスト面での効 果も大きい。

そして、本意明の節硬化性筋切迹料は、上皮漿 料への汚染性がないので、下空敷料として用いる ことができるのはもちろんであるが、それ単独で あるいは上弦鏡料として用いることもできる。

(海錐窩)

つぎに実践関および実務例をあげて本発別をよ り呼称に設別する。

突验例1

ポリタンニン酸を主成分とするポリキレート型防锅プライマー(前出の「Kホワイトレー2」(商品名)で、関形分逸度は30重量%であり、固形分のほとんどがポリタンニン酸で占められている。)と、アルキッド機器、アクリル供潤、エポキシ が開などとの相称性を整べた。

メリ盤膜が白潤していて、根房性が履い。

衷

試験機蹈	伏強樹脂の内容	熔液状態	建腹状 痣
アルキッド協府	米ヌカ柚安性アルキッド樹脂版 ※	0	۵
アルキッド樹脂	ヤシ油変性アルキッド樹脂液 系	0	×
アクリル樹脂	日本独体社員アクリル樹脂液	0	Δ
ポリエステル樹脂	ポリエステル樹脂液 裏	0	×
アミノ樹脂	三井東圧化学社型プチル化メラミン胡脂液	0	۵.
アミノ樹脂	三井東圧化学社盤メチル化メラミン退龍胺	0	0
エポウク問題	三井石油化学社製エポキシ樹脂液	0	Δ
エポキシ樹脂	三井東圧化学社塾ウレタン変性エポキシ樹脂液	0	0
エポキシ根語	三井東圧化学社盤エステル変性エポキシ財ړ液	0	0

(注): 浜印を付したものは、いずれも川上線料社製である。

第

第1 衷に示すように、金護状態においては、未 変性のエポキシ問題では金護のにごりが認められ、 ポリタンニン酸との相様性が良好とはいえなかっ たが、ウレタン変性したエポキシ樹脂はボステン か変性したエポキシ樹脂はがずれるボリタンニン酸との相待性が良好で、金護が完全に透明であった。またアミノ樹脂もポリタンニン酸との相容 はが良好であり、アミノ樹脂を併用した場合にア ミノ樹脂がウレタン変性エポキシ樹脂やエステル 変性エポキシ樹脂のポリタンニン酸との相容性を 気性エポキシ樹脂のポリタンニン酸との相容性を 低下させないことも確認できた。

实际例1

ウレタン変性エポキシ州助液(商品名:「エポキー815」、三井東圧化学社製、固形分46重量%)
52度量銀にカーボンブラック2重量部を加えて均一に分散させた。ついでこれにポリタンニン酸を主収分とするボリホレート型紡績プライマー (前出の「Kホワイトレー2」(商品名))39頭貨師およびメチル化メラミン供助液(商品名:「サイメル 325」、三井東圧化学社製、固形分80重量%

) 7 意要部を加え、時一に返合した。つぎに、これをシタロへキチノンとトルエンとの重量比 1 i, 1 の退合格別で希釈し、粘皮16秒 (I.8.8.CUP / 20で) の世界を問題した。

上記のようにして得られた防病強料を経過過策 法によりリン酸鉄処理版上に強装し、絶風乾燥炉 内でそれぞれ 100 7で10分間 (突旋例 1-1)、 1 50 でで10分間 (実施例 1-2)、 200でで10分間 (実施例 1-3) 気付けて旋頭を形成した。

上記のようにして形成された差膜について一次 物性試験(硬度、付着性)、ソルトスプレー試験、 耐温試験を行った結果を到2 変に示す。試験方法、 評価基準は次に示す通りである。

健催:

三亜鉛級ユニを使用して、症膜を45°の角度 で引っかいた腱に、虫膜に傷をつけない及再の 値で示した。

付寄性状段:

 技事受目は所にセロハンテープを圧着した後、 急機に引き例がした時に空頂が事地から飼除せ ずに風不した事登目の数を図べることによって 別定した。東中の分母は試験対象となった基盤 目の数、分子は歯損が倒離せずに残存した基盤 目の数を示す。

ソルトスプレー試験」

カッターナイフで参加まで達するタロスカットを入れた金銭板上に、通常5度量がの塩化ナトリウム水溶液を35でに係らながら錯解し、340時間および480時間超過後、金銭板のクロスカット部にセロハンテープを圧着した後、急後に引き剝がして整備の製度を行い、タロスカット部分からの製剤市を関べた。

は政防県の評価名単は次の通りであり、タロスカット部分からの片側の金銭の制度中で評価した。ただし、小鼓点 2 桁以下は四倍五入している。

- ②:片侧の刺路市 0~1.0 mm
- 〇:片間の創障市 1.1~2.0 gm

腰を形成した。

上記のようにして形成された滋賀について実施 関1と同様の試験を行った結果を第2要に実施関 1の場合と対比して示す。 △ 1 片図の刻能巾 2.1~3.6 am

×:片側の製風市 8.1mm以上

耐包试验:

50で、相対協変95%以上の雰囲気中に建筑を を放定し、 240時間および 480時間指退後、前 出の付着性試験を行い建設の制度状態を調べた。 試験結果の評価基準は次の通りである。

@:100 /100 ~95/100

O:84/100 ~85/100

A:84/100 ~80/100

× : 58/100 ~ 0 /100

上校例 1

実施例1において、ポリタンユン酸を主度分とするポリキレート型防跡プライマー(前出の『Kホワイトレー2』(商品名))を使用しないものとしたほかは、実施例1と可様の強料を開発し、防変料を用いてリン酸鉄処理板上に実施例1と同様に重装し、熱風物準炉内で100でで10分間(比較例1-1)、150でで10分間(比較例1-2)、20でで10分間(比較例1-3)それぞれ処付けて塗

JEST AVAILABLE COPY	50	
ST AVAILABLE COPY	Ĭ	
T AVAILABLE COPY	S	
AVAILABLE COPY		Ĺ
MILABLE COPY	2	
LABLE COPY	\geq	
ABLE COPY	C	i
TE COPY	d d	Ì
COPY		
COPY	11	
YAC		
₹	¥	
	7	

		実施 例 1			进载钢 1		
		突施例 1-1	実施例 [-2	実施例 1-3	比較例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-3
路付条件	杂瓜乾没护	100で10分	150~10分	200 日 10分	100~10分	150 T 10#	200~10分
随 座	電磁恢厚針(μ m)	3 ~ 5	3 ~ 5	3 ~ 5	3 ~ 5	3 ~ 5	3 ~ 5
型 底	鉛銀硬度	4 H	6 H	8 H	4 H	6 H	8 H
付着性	多庭日试验	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
ソルトス プレー比	240時間	6	•	®	×	0	0
験	480時間	0	⊕	9	×	Δ	0
耐湿拭 勁	240時間	©	(6	×	Δ	0
网班人员	480時間	Ö	. \varTheta	6	×	×	Δ

第2 更に余すように、実施例1の塗料によれば、ポリタンユン放を配合していない比較例1の塗料に比べて、ソルトスプレー試験、耐量試験のいずれにおいても、塗販の製造が少なく、送れた防勢効果が発揮された。つまり、実施例1の塗料では、塗販の最適に対する防防効果が遅れているため、素助の居会が少なくなり、その結果、比较例1の塗料に比べて、逸暖の刷離が少なくなった。

つぎに上記実施例1の管料とポリタンニン酸を主成分とするポリキレート型防縄プライマー(前出の「Kホワイトレー2」(商品名))とをそれぞれ領板上に結場腹厚が10μmになるようにスプレー変装し、約風乾燥炉内で100で、150で、200で、各10分で焼付けて強腹を形成した後、咳強値上に上空連科としてアミノアルキッド切応塗料(商品名:「プラストリー 630白」、川上塩料社製)を乾燥時の関係が20μmになるようにスプレー変装し、120で、20分間の乾燥を行い、その起面状態、色速などを腐べた結果を第3皮に示す。

第 3 **3**

下鹽總料	纠查付盘	仕上り塾資状態
	100で10分	良 纾
本発明の実施例1	150で10分	良 評
	200~10分	ан
ポリタンニン酸モ		
主収分とするポリ	100℃10分	変色が大きい
ライマー (前山の)	150~16分	変色が大きい
2」(新品名))	200 T 103}	変色が大きい

上記録3表に示すように、実施例1の密料は、 ポリタンニン使のブリードが生じないので、上弦 密料を汚染することがなかったが、ポリタンニン 設を主成分とするポリキレート型防婦プライマー を単独で下遊錠料として用いた場合には上盤盤膜 が汚染された。

医路突 8

エステル変性エポキン制脂液(商品名・「エポー 811」、三井東田化学社類、図形分40型型形 59型量配にカーボンブラック 8 建量部を加えて均一に分散した。ついで、これにポリタンよン院を主成分とするポリキレート型防錆プライマー(同型 出の「ドホワイトレー2」(商品名)) そ39型量部およびメテル化メラミン制脂液(商品名:「サイメル 325」、三井東田化学社長、図形分80型量 メ)1 進量部を加え、均一に融合したのち、シクロヘキサンとトルよンとの複合解剤(個合比、銀管比で」: 」)で希釈し、物取10秒(1.8.8.cup /20で)の強料を図更した。

この歯科を用い、食物例 1 と間様にリン酸鉄処理版上に整装し、高風管機匠内でそれぞれ 100でで10分間 (実施別 2-1) 、 150でで10分間 (実施例 3-8) 過付け

て並競を形成し、弦変態について実施例1と同様に以映し、その結果を懲4支に示した。 . 比較例2

実施例 8 において、ボリタンコン酸を主成分とするボリキレート型防傷プライマー(前出の「Kホワイトしー8」(商品名))を使用しないものとしたほかは、実施例 2 と阿協に堕をし、助風物を避ける用いて実施例 2 と阿協に墜をし、助風物保护内でそれぞれ100でで16分間(比較例 3・1)、150でで16分間(比較例 2・2)、260でで10分間(比較例 2・8) 操付けて整調を形成し、接密膜について実施例 2 と同様の試験を行った。その特果を第 4 美に実施例 2 の場合と対比して示す。

第 4 发

	. •	实路例2.			比較例2		
		奥雄例 2-1	奥施例 2-2	実施例 2-3	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3
据付条件	热風乾燥炉	100℃10分	150~10分	200~10分	100で10分	180 7 103	200で10分
溴	電磁磁序計 (μα)	3 ~ 5	3 ~ 5	3 ~ 5	8 ~ 5	3 - 5	3 ~ 5
便 度	エンピツ便度	4 H	6 H	8 H	4 H	6 H	8 H
付着性	基盤層試験	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
ソルトス プレー試 設	240時間	. Ф	⊕	©	×	0	0
	480時間	0	•	6	×	Δ	0
耐選肽酶	240時間	9	. 😝	6	×	۵	0
	480時間	0	•	•	×	×	Δ

郊(皮に示すように、実施例2の強制によれば、 比較関2の逆科に比べて、ソルトスプレー状験、 耐温は酸のいずれにおいても、速度の刷局が少な く、使れた防視効果が発揮された。

また、上記資知例 8 の塑料についても、資産例 1 の塑料の場合同様に建設形成後、環空限上に上 建設料としてアミノアルキッド併用建料を建築し て上鉱旋料の建設状態を建築したが、上窓空度の 特象はまったく認められなかった。

(発現の効果)

以上規列したように、本発頭ではエポポン組組をウレタン変性をたエステル変性することによりまりを対したの相が性を向上させ、虫たアマリタンニン酸との相が性を向上させ、虫がでした。はいかではない、ボリタンニン酸のではないがは、はいかの優なないが、しかも上変は対したが、のの形ではは、対ない、本発列の所属化性防鈴・神によれば、防染力が使れているので関係を高くすることができ、

また、逸竹俊度も従来のエポキシ俗語系防縛塗料に比べて低くすることができるので、省表源、省 エネルギー面でも大きな吹きが透成された。

> 特许由部人 川上並料保式会社 代理人外理士 三 恰 缟 如 阿姆斯 伊姆斯